JP-B-35-8095

Published date: June 29, 1960

Filing date: December 6, 1957

Application Number: Sho 32-30172

Priority: December 13, 1956 (US)

Applicant: Hoffmann-La Roche Inc.

【物件名】

刊行物7

刊行物 7

許 . FT

特許出願公告 昭35—8095

34 K 4 (23 B 2)

報 公 許 特

出旗 昭 32.12.6 公告 昭 85.6.29 優先権主張 1956.12.18 (アメリカ国)

特順 昭 82-30172

省 発 眖

ジャコブ、クリストフ アー、バウエルンフア インド

アメリカ合衆国ニユージヤーシー州ポムプトン、 プレインズ、マウンテン、アヴエニユー 90

レイモンド、ホワード、 同 バンネル

メリカ合衆国ニユージヤーシー州ポムプトン、 レインズ、ブウレヴアード 296

ホフマン、 ラ ユ、インコ・ツド ーポレーテ 出 願 人

アメリカ合衆国ニユージヤーシー州エセツクス郡 ナトレー 10 ロツシユッパーク

(全8頁)

平 代 久 代理人 弁理士 田

水分散性カロチノイド製剤の製法

発明の詳細なる説明

本発明は水分散性カロチノイド製剤殊に空気及び褪気に 対し安定なる乾燥カロチノイド製剤の製法に係るものであ

カロチノイドは脂肪族又は脂環族構造を有する女色乃至 赤色顔料であつて、多数の共轭炭素一炭素―二重結合を含 有している。斯かるものとしては、例えばカロチン、リコピ ン、ビキシン、ゼアキサンチン、クリプトキサンチン、ル ティン及びこれ等群の ヒドロ キシール 含有又は カルポキ シール合有風のエステルを挙げることができる。 カロチノ イドは動物界及び植物界に広く分布している。これ等顔料 は食料品に自然的外観を附与するために、食料品用色素と して極めて有用である。これ等顧料は人工色素の代用品と して特に有用である。

併し作ら、カロチノイドは容易に洛州又は分散されない から、従来その使用が限定せられた。この結晶性物質は、 固形物質中に於ては、斑点の雅色を生ずる傾向を有する。 又液状製剤中に於ては速かに折離することを予期しなけれ ばならない。多くの食用溶剤中に於けるカロチノイドの限 定された溶解性及びこれを水性製剤中に分散し得ないこと のために、カロチノイド溶液の使用は、食料品着色の問題 を今まで解決しなかつた。殊に水性基剤を基とする食料品 例えば果汁、果汁を描とし又は果汁霜味を有する鉱水、陳 紺品(アイス・クリーム)等及び水にて再びその原形に復帰 せられ、又は飲食前に初めて水にて顕製せられる乾燥製品 例えば乾燥菓子混合物(ケーキ・ミックス)、プッデング粉 末、穀粉製品及び乾燥飲料基剤例えばレモネード粉末に於 ては、カロチノイドの水不溶性は、その色案としての使用 を阻害する。

カロチノイドは一般に油溶性ではあるが、その常温に於 ける溶解座は低少であつて、殆んと実際的価値を有してい ない。慣用のカロチノイド、即ちβ—カロチンは、 室温に 於て植物油中に約0.08%の溶解度を有している。 室温に 於て液状なる食用油例えば植物油中にカロチノイドを溶解 せる過飽和溶液は、加熱せる油中にカロチノイドを溶解す ることにより製造せられることができるが、この浴液は不 安定であつて、普通値ちにカロチノイドが析離し、特に冷 却後はそうである。

本発明の目的とする所は、そのまま又は水にて処理せる 後使用せられる着色せらるべき乾燥物質に均等なる色を附 **与する乾燥安定カロチノイド―色紫製剤を製造せんとする** にある。

本発明による水分散性カロチノイド製剤は、食用油中に カロチノイドを溶解せる過飽和溶液を製造し、この過飽和 溶液を水性膠状物質中にて乳化し、乳濁液を既知の方法に て乾燥欲細片に変することにより製造せられる。

斯くして、カロチノイドを抽中に溶解せる過飽和溶液は 安定化され、カロチノイドの結晶は阻止せられる。殊に温 油溶液を水性コロイド中にて乳化するよりに操作するのが 適当である。次に斯くして形成せる乳渦液を既知の方法に て、例えば噴射砲燥により、又は噴射微細片の形を安定化 する乾燥捕集粉末上に微細に噴射することにより、乾燥微 細片に変する。

本発明の目的に特に適するカロチノイドはカロチン、リ コピン、ビキシン、メチルビキシン、エチルビキシン、ル テイン、ゼアキサンチン及びクリプトキサンチンである。 穏々のカロチノイドの選択により、既に各種の色を得ると とができる。次に適当なる希釈及び混合により、货色乃至 **歩色の範囲に於ける殆んど総ての色調が生成せられる。例** えばβ—カロチンは広熱せるオレンヂの色よりパター の金 **数色の間の範囲に於けるオレンデ色乃至数色を附与する。** カロチノイド例えばカロチンは、1種以上の異性形にて存 在し、このために色素の選択は更に多種多様である。

食用油としては、室皿又は僅かにそれより高い温度即ち 20℃ と 40℃ との間に於て液状であり、 且カロチノイドが 加湿に於て即ち100℃ と160℃ との間に於て良好に溶解す るようなものを使用するのが殊に適当である。殊に植物油 例えば椰子油、胡麻油、箱花生油、玉蜀黍油、棉実油又は 大豆油を使用するのが適当である。これ等植物油の中、椰 子油が特に適当である。他の適当なる油又は脂肪は豚脂及 びパター 胆である。 一般 にカロチノイドは 加熱油中にて 約20%まで溶解せられる。 併し乍ら、この溶解皮は種々 のカロチノイドに対し変化する。 例えば カロチンの 18% 溶液まで製造せられることができる。 7~17%溶液が最適 の結果を生する。

熱、空気及び湿気の影響に対しなお安定ならしめるため

【添付書類】

に、色素製剤が保存剤及び酸化防止剤例えばプチル置換と ドロキシトルオール、プチル置換とドロキシアニソール、 投食子酸プロピル、トコフエロール又はパルミチン酸アス コルビールをも含有するのが殊に適当である。これ等物質 を油相に添加するのが殊に適当である。

カロチノイドー油一溶液の安定化及び固定化のために乳 濁液の連続的相として使用せられる水溶性又はゲル化性コ ロイドの中、例えばゼラチン、ベクチン、アラビアゴム及 びポリビニルビロ リドンが 挙げられる。 ゼラチン機物質 に、機械的影響に対する最終生成物の抵抗を高める軟化剤 をも添加するのが有利である。 適当なる軟化剤は例えば糖 及び糖アルコール、例えば蔗糖、葡萄糖、ソルビット、マン ニット及び転化糖である。 等にゼラチンと糖との混合物が 適当である。

本発明により得られるカロチノイド製剤は、結晶、斑点 形成又はカロチノイド顕料の析能を起すことなしに、乾燥 生成物及び水性製剤中に 容易に 分布せられる ことが でき る。これ等カロチノイド製剤は、水にて再び処理せられる か、又は使用前に初めて完成調製することを必要とする乾 燥金料製品例えば乾燥菜子混合物(ケーキ、ミックス)、ブッ デイング末、穀粉製品及び乾燥飲料基剤例えばレモネード 粉末用色素として使用せられる。例えば黄色カロチノイド 製剤を均等に分布添加する時は、ケーキ、ミックスを金黄 色に疳色する。斯くてこの金黄色は捏粉製造操作及び菓子 焼上け操作主で保持される。 同様にして、本発明により得 られるカロチノイド製剤は、液状基剤を基とする食料品例 えば果汁、果汁を基とする鉱水又は果汁香を有する鉱水及 び凍結品(アイスクリーム)の齎色をも可能ならしめる。こ の場合には、乾燥色紫製剤は水性液体中に分散せられる。 新規なるカロチノイド製剤は製薬工業及び化粧品工業に於 ても使用せられることができる。

本発明によるカロチノイド製剤の製造を更に良く説明するために、次に実験的配報により一実施方法を配述する。 水性ゼラチン溶液を約60~100℃に加熱する。この溶液はゼラチン約50%を含有する。

これとは別に、カロチンの結晶を食用植物油例えば椰子油中に溶解することによりカロチンの飽和溶液を製造する。この操作は大体100~160℃に於て、狭に135~145℃で於て行われる。カロチンを不活性雰囲気中にて、例えば窒素又は二酸化炭素の下にて添加するのが適当である。カロチン約1~18%が油相中に溶解せられることができる。次に温カロチン一油一溶液を避かに温ゼラチン水溶液中にて乳化する。油溶液1重量解及びゼラチン溶液約1~6重量部を均質に避費する。カロチン一油一溶液が乳化するやで、乳濁液に避難水溶液(例えば約50%の)を添加する。ゼラチンと糖との割合は種々変化することができるが、カロチン/油のゼラチン/糖に対する割合(乾燥物質に対し、計算して)は大体1~2対約1~12の範囲に止まらなければならない。次に完成乳濁液を噴射に適する粘度まで稀积する。即ち乾燥物質の含盤を約20~40%とする。

次にカロチン含有乳濁液を乾燥微細片に変する。このことは、乳濁液を例えば廻転噴射頭部より噴射せしめること

により微細海片に分布せしめ、各摘片を縮集粉末質中に折 築せしめることにより行われる。その際商片は、互に按触: しても最早結合しないようにするために、充分に形が安定 するまで互に分離して止まる。乳粉液滴片が噴射せられる 捕集粉末は澱粉又は化学的に変形せられた澱粉、即ち冷水。 中に殆んど不溶性であつて、水中にて化学的にも物理的に も不変であつて、自由に流動し且水に対し畝る程度の吸剤 能力又は吸収能力を有するものより成るのが適当である。 捕集粉末が8%以下の温度を有することは重要なることで あつて、この温度は市阪の澱粉又は化学的に変形せられた **澱粉を乾燥することにより得られることができる。優れた** 捕集粉末は米国特許第2613208 号明細番に記載されている よりな政粉エステルである。 その市販品は 商標名しドラ イーフローの下に 入手でき、 米国ニユー ヨーク 州ニユー ヨークのナショナル、スターチ、プロダクツ、インコーボ レイテッドにより販売されている。乳温液の喷射部片は崩 築粉末中にて真珠様小片の形にて固化し、次に加築粉末よ り節別せられることができる。カロチンの真珠様小片は、 必要に応じ乾燥器中にて加熱することにより更に乾燥せら れることができる。更に前述の乳濁液は、噴射乾燥によつ ても、本発明による色染製剤に変ぜられることができる。 この目的のために、乳濁液を 例えば ノッヅルに より 60~ 80℃の温度が支配している室中に、極めて微細の脳片又は 霧に噴射せしめる。次に適片は加熱せる壁中を落下し、固 形となる。次に生成物は室の底部より細粉として取り出さ れることができる。

例 1

ブチル世換ヒドロキシトル オール1.20g及び ブチル個 換ヒドロキシアニソール 0.12gを 椰子油 93.0g中に溶解 する。 油溶液を窒素雰囲気の 下にて 140~145℃ に於て加 熟する。シスーβーカロチン 7.0gをこの 温油中に溶解する。溶液を拌機し、約2分 間 140℃ に 保持し、次に 70~75℃に冷却する。 油溶液を 87~75℃ の温度範囲に 保持せられる 50%ゼラチン水溶液 100g中にて乳化する。この乳溶液に蔗糖 250.0gを 50%水溶液の形にて添加し、混合物を更に短時間撹拌する。次に噴射粘度に達するまで水を添加する。

乳濁液を回転噴射ノッツルを通して密閉室中に噴射せしめる。重力により噴射ノッツル中を流れる乳濁液は、斯くして微糊なる満片に変ぜられ、これは室の底部上にてしドライーフロで澱粉模捕染粉末)の運動層中に落下する。しドライーフロー中に捕薬せられる噴射小片は、一夜そこに止まり、次に前分に佐り推築粉末より分離せられる。次に帯赤色噴射小片は、更に乾燥炉中に於て循環空気にて一夜56℃に於て乾燥せられる。

椰子油の代りに同**猛の**豚脂又はバター脂を使用して、前 述の方法を反復する。斯くしてカロチンを含有する乾燥哦 射小片が前述のようにして得られる。

本発明によつて得られる製剤は次のようにして使用せられることができる。

椰子油を以て製造せるカロチン0.28 を含有する色紫製: 剤を、機拌しつ つ、 市販の レモン 飲料 11に添加する時

報公昭35-8095

は、これはオレンチ放色となる。この飲料に従来のよりに してパステユール法を施し、貯蔵棚中に入れる。鰡を再開 するに、果実飲料はなお同一のオレンヂー飲色及び同一の カロチン含量を有する。

椰子油を以て 製造せる カロテン 135mg を含有する色素 製剤を普通市販の白色乾燥菓子混合物(ケーキーミックス) 257.2g と混和する。 混合物を撹拌し、常法により捏粉と なし、次にこれを焼上げる。均等なる金貨色は焼上げ行程 中保持せられ、完成ケーキも同一の色を示す。 例 2

ブチル置換 ヒドロ キシトル オール 0.85 g 及びブチル置換ヒドロ キシ アニ ソール 0.085 gを 椰子油 70 g 中に溶解し、溶液を 140℃にて加熱する。次にこの溶液中にて、シスーβーカロチン 5.2 gを 攪拌し つつ 且二酸化炭素雰囲気の下にて窓温に冷却する。カロチン一油一溶液を乳鉢中にてアラビアゴム 300 g と 充分に 混和する。水 150c.c.を、乳濁液が形成するまで徐々に混撥しつつ添加する。次に更に水 550c.c.を添加し、混合物を高廻転家庭用ミキサー中にて充分に混攪する。

次に完成乳温液を狭いボーウエン式噴射砲爆器(噴射室 温度 m~83℃)中に噴射 せしめ、 その際の 複入量は毎分 20~25c.c.である。噴射乾燥室の底部に集められた物質は 被細なるオレンデ色粉末である。 例 3

ブチル置換ヒドロキシトルオール 1.28 及びブチル置換ヒドロキシアニソール 0.128を椰子油 938中に溶解し、溶液を 140~150℃にて加熱する。メチルビキシン(ノルビキシンのデメチルエステル)78を攪拌しつつ且二酸化炭素雰囲気の下にて添加し、その際温度を約3分間 140℃に保持する。次に油溶液を約100~110℃に冷却し、50% ゼラチン水溶液 2258中にて乳化する。乳化が終了せる時、 旗棚112.58を 50%水溶液の形にて添加し、 更に乳化する。噴射粘度を水の添加により調節し、次にこの物質を例1に記

微したような Lドライ─フ ロ7 の 運動層中に 吸射せしめる。

例 4

リコピンを含有する色素製剤を例3に於けるようにして 製造するが、その際次の添加物を使用する。リコピン78、 ブチル置換ヒドロキシトルオール1.28、 ブチル置換ヒド ロキシアニソール0.128、椰子油938、50% ゼラチン水 溶液300g及で50%水溶液の形に於ける螺糖150g。

特許額求の範囲

本文所報の目的に於て本文に詳認せる如く、食用油中に カロチノイドを溶解せる過飽和溶液を製造し、これを水性 膠状物質中にて乳化し、乳濁液を既知の方法にて乾燥飲細 片に変することを特徴とする水分散性カロチノイド製剤の 製法。

到 超

- | カロチノイド1~20%を油中に溶解し、乳渦液の製造に於て、カロチノイド—油一溶液1 型煮部に対し水性膨 状物質1~6 国量部が当るように操作する特許請求の範 囲配轍の方法。
- 2 食用油として植物油を使用し、水性膠状物質としてゼ ラチン及び糖を使用する特許請求の範囲及び附記 1 記載 の方法。
- 3 ゼラチン含有及び糖含有乳濁液を微細滴片にて噴射せしめ、これを固化及び乾燥するために澱粉機粉末中に捕 集せしめる特許額求の範囲及び附配1,2配載の方法。
- 5 カロチノイドとしてリコピンを使用する特許勝求の範囲及び附記1~3記載の方法。
- 6 カロチノイドとしてビヤシンを使用する特許請求の範囲及び附記1~3記載の方法。
- 7 カロチノイドとしてメチルビキシンを使用する特許額 求の範囲及び附記1~3記載の方法。